研究ノート

マンガン団塊存在下におけるアスファルトの分解*

松尾清隆**, 新田昌弘**, 青村和夫**

Cracking of Asphalt in the Presence of Deep Sea Manganese Nodules*

by Kiyotaka Matsuo**, Masahiro Nitta** and Kazuo Aomura**

Summary : As a study of new technologies for an efficient use of the heavy fractions of petroleum, the cracking of asphalt was examined in the presence of deep sea manganese nodules. The reaction was carried out at 400°C under the atmospheric pressure. The following results were obtained :

- 1) Manganese nodules accelerate the cracking of asphalt.
- 2) The amount of the cracked gases, by the addition of nodules, was greatly increased.
- 3) Little emission of hydrogen sulfide tookplace by the addition of the nodules, though the nodules decompose the sulfur compounds.

From these results, it was concluded that the manganese nodules are very effective in cracking and gasification of petroleum residues and the desulfurization.

1 緒 言

マンガン団塊は世界中の海底のいたるところに分布し、その存在量はマンガンにして数千億tもあると推定されている¹⁾。さらに最近の海洋開発技術の進歩にともない深海での採掘が可能となり、マンガン団塊は新しい鉱物資源として世界の注目を集めている。マンガン団塊にはマンガンのほか遷移金属を主体とする多種類の金属が酸化物または水酸化物の形で含まれている。また、それは多孔性物質でありその表面積も大きいので、種々の化学反応の触媒としての利用が期待される。マンガン団塊を触媒として用いた研究例として、CO、CH₄、及び *n*-C₄H₁₀ の酸化反応²⁾、NO の NH₃ による還元反応³⁾ 及び石油中の重金属の除去⁴⁾ があるが、これらの反応においてマンガン団塊は触媒としてかなりの効果があると報告されている。

一方、化学工場や発電所における化石燃料の燃焼にともなう硫黄酸化物の排出による大気汚染は大きな社会問題の一つとなっている。このため石油重質油留分の脱硫はきわめて重要な問題である。また、資源の保全という視点からアスファルトの有効利用の技術開発が望まれている。

本報告はアスファルトの分解反応に安価で豊富な資源であるマンガン団塊を添加し、分解率と生成物組成などについて調べたものである。

2 実 験

本実験で用いたマンガン団塊は北西太平洋のマゼラン海嶺 (16°00.8'N, 153°50.5'E, 5,590 m) から採取されたものである。その組成分析値を Table 1 に示す。鶏卵大のマンガン団塊を直径約 1 cm の大きさに砕いて約 2 時間水洗し、110°C オ

ーブンで乾燥したのち 40 メッシュ以下に粉碎した。これを 500°C で 4 時間空気中で焼成したのち反応に用いた。また、マンガン団塊の硫化水素処理は 40 メッシュ以下の粉末を水素と硫化水素の気流中 500°C で 4 hr 接触させることにより行った。

比較のために用いたシリカ-アルミナは触媒化成工業 (株) 製 FCC 用のもの (Al₂O₃: 13.35%) を使用前に 500°C で 4 時間空気中で焼成したものである。

反応原料として用いたアスファルトは出光興産 (株) 提供のストレートアスファルト (原油はクウェート産のものとアラビアンライトとの混合物) であり、その性状を Table 1 に示す。

反応は Fig. 2 に示した簡便な常圧装置で行った。原料アスファルト 100 g を反応器 (300 ml) にはかりとり、マントルヒーターにより反応温度の 400°C まで 4 時間で昇温したのち一定温度に保った。マンガン団塊、あるいはシリカ-アルミナは反

Table 1 Physical and Chemical Properties of Asphalt and Manganese Nodule

Asphalt		
Specific Gravity	25°C	1.032
Viscosity	120°C, cSt	426
Softening Point	°C	46
Flash Point	°C	348
Penetration	25°C, 5sec	90
Solubility in CCl ₄	wt%	99.7
Sulfur Content	wt%	ca. 7
Manganese Nodule		
Acid Soluble Part (wt%)		Acid Insoluble Part (wt%)
Mn	14.00	18.57
Fe	12.91	
Co	0.42	
Ni	0.21	
Cu	0.16	
Specific Surface Area		107 m ² /g

* 昭和 50 年 2 月 14 日受理

** 北海道大学工学部 (060 札幌市北区北 13 条西 8 丁目) Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita 13, Nishi 8, Sapporo 060)

Fig. 1 Reaction Apparatus

応器温度が 200°C に達してから添加し、同時にかくはんを開始した。反応時間は 400°C で 1 hr とした。生成した分解油は氷冷トラップで捕集した。分解ガスのうち硫化水素をかせいソーダ水溶液で捕集し、残りのガスはガスホルダーに捕集した。また、分解油は単蒸留により各温度留分に分けた。かせいソーダ水溶液トラップには少量の炭化水素ガスも吸収されるが、硫化水素の吸収溶解度がそれらに比して著しく大きいのでかせいソーダ水溶液トラップの重量増加分をもって硫化水素量とみなした。ガス成分はガスクロマトグラフにより分析した。なお、アスファルトの分解率は原料に対する残さの割合で求めた。

3 結果および考察

Table 2 にアスファルト分解の結果を示した。アスファルトを熱分解すると、分解油のほかに硫化水素を含んだガスを生成する (run 1)。分解油は沸点 110°C 以下のもの約 45% と沸点 110°C から 150°C のもの約 50% とに分けられた。また、分解ガスの主成分は水素、メタン、エタン、プロパンであった。

まず、原油の接触分解用触媒として広く石油化学工業で使用されているシリカ-アルミナを添加したアスファルトの分解では、分解油量および分解ガス量共に無添加の場合より多少増大した (run 2, 3)。分解油成分、分解ガス成分は無添加の場合とほぼ同一組成であった。硫化水素発生量も無添加の場合とほぼ同じであった。

次に、マンガン団塊を添加した場合は分解率が無添加のときやシリカ-アルミナ添加のときより増大した。また、分解油量、および分解ガス量共に増大したが、特にガス量が著しく増大して約 2 倍となった (run 4, 5)。さらに、マンガン団塊を添加すると分解ガス量の増加にもかかわらず、かせいソーダ水溶液トラップの重量増加は run 1, 2, 3 の 1/5 以下になった。したがって、硫化水素の発生がきわめて少ないことがわかった。硫化水素が発生しない理由としては、アスファルト中の硫黄化合物の分解が抑制されることと、分解して生成した硫黄分がマンガ

ン団塊に吸着されることが考えられる。しかし、熱分解においても硫黄化合物は分解しているので後者の可能性が高い。そこで、800°C でも熱分解しないチオフェン⁵⁾を硫黄化合物のモデルにとり、パルス反応法でその分解挙動を調べたところ、ヘリウム気流中マンガン団塊上 400°C で分解が起こることがわかった⁶⁾。したがって、マンガン団塊を添加したアスファルトの分解では、硫黄化合物の分解も起こり、分解された硫黄分はマンガン団塊に吸着されるか、あるいはマンガン団塊表面金属と化合するかによって除去されるものと考えられる。一方、マンガン団塊添加の場合の分解油成分および分解ガス成分は熱分解のそれとほとんど差異がなかった。

一般に重質油の水素化脱硫に有効な触媒として遷移金属硫化物あるいは遷移金属硫化物が知られている。本反応において水素供給源をアスファルト中の炭化水素と想定し、硫化水素であらかじめ処理したマンガン団塊のアスファルト分解に対する活性を調べた。硫化水素処理したマンガン団塊 (硫化物の生成を X 線粉末回折により確認) を添加した場合、アスファルトの分解率、分解油量及び分解ガス量はすべて無添加の場合より多少増加したが、分解ガス量以外は未処理マンガン団塊添加の場合より著しく減少した。更に、硫化水素の発生量が多かったことから、硫化処理したマンガン団塊の硫黄化合物除去能力はシリカ-アルミナと同程度で未処理マンガン団塊よりは著しく劣ることも明らかとなった (run 6)。一方、反応時間を長く (5 hr) すると分解率は増加するが、マンガン団塊の添加効果は減少し熱分解の値に近くなっていく。これはアスファルト中の分解硫黄分がマンガン団塊表面に吸着あるいは結合することによるものと思われ、硫化水素処理物の実験結果とも一致する。

以上の結果からアスファルト分解反応におけるマンガン団塊の添加効果についてまとめると次のようになる。

(1) アスファルトの分解を促進する。(2) 特に分解ガスを多量に生成する。(3) 硫黄化合物の分解に有効であり、生成する硫化水素を反応系外へほとんど排出しない。

したがって、マンガン団塊は石油重質油類の軽質化およびそれにとりなり硫黄化合物の除去という両面においてきわめて有効であると結論される。

終りにマンガン団塊の提供、その他援助を賜った東海大学教授石井次郎博士および同大松本勝時修士、さらにアスファルトを提供下さった出光興産株式会社に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 島 誠, 現代化学, 9, 32 (1974).
- 2) Weisz, P.B., *J. Catalysis*, 10, 407 (1968).
- 3) Wu, S.C., Chu, C., *Atmospheric Environ.*, 6, 309 (1972).
- 4) Chang, C.D., Silvestri, A.J., *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, 13, 315 (1974).
- 5) Faragher, W.F., Morrell, J.C., Comay, S., *Ind. Eng. Chem.*, 20, 527 (1928).
- 6) 新田, 松尾, 青村, 未発表データ.

Table 2 Cracking of Asphalt at 400°C

Run Number	1	2	3	4	5	6
Cracking Condition	Thermal	SA ^{a)} 5% ^{b)}	SA 10%	Mn-N 5%	Mn-N 10%	H ₂ S Mn ² N 5%
Conversion (%)	7.7	9.4	10.2	10.7	11.7	8.9
Cracked Oil (g)	5.2	6.6	6.8	8.2	8.9	6.0
aq. NaOH Absorbed (g)	0.5	0.5	0.7	0.1	0.1	0.5
Cracked Gas (ml)	1,220	1,250	1,500	2,235	2,920	1,920

a) SA: Silica-Alumina, Mn-N: Manganese Nodule.

b) Amount added. (wt% on feed asphalt.)

c) Manganese Nodule treated with H₂S.